

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
23. Juni 2005 (23.06.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2005/056635 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **C08G 65/00**,  
65/26

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/013934

(22) Internationales Anmeldedatum:  
8. Dezember 2004 (08.12.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
103 58 213.4 12. Dezember 2003 (12.12.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): **CLARIANT GMBH** [DE/DE]; Brüningstrasse 50,  
65929 Frankfurt am Main (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **HENNING, Torsten**  
[DE/DE]; Wiesbadener Weg 8, 65812 Bad Soden (DE).  
**WAGNER, Rainer** [DE/DE]; Lohnerstrasse 14, 84508  
Burgkirchen (DE).

(74) Anwalt: **PACZKOWSKI, Marcus**; Clariant Service  
GmbH, Patente, Marken, Lizenzen, Am Unisys-Park 1,  
65843 Sulzbach (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,  
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,  
CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,  
GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,  
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,  
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,  
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,  
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,  
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,  
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,  
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,  
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,  
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL,  
PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,  
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: POLYETHYLENE GLYCOL AND PRODUCTION OF THE SAME

(54) Bezeichnung: POLYETHYLENGLYKOL UND DESSEN HERSTELLUNG

(57) Abstract: The invention relates to a polyethylene glycol with a residual content of less than 30 ppm aldehyde, defined as formaldehyde according to the monograph 07/2003:1444 Macrogols in the Eur. pharmacopoeia. Said polyethylene glycol is obtained by the ethoxylation of monoethylene glycol in the presence of an alkaline catalyst. The monoethylene glycol is obtained by distillation from a glycol mixture consisting essentially of monoethylene glycol, diethylene glycol, triethylene glycol and higher glycols, at a pressure of less than 40 hPa and a temperature of between 90 and 200 °C.

(57) Zusammenfassung: Polyethylenglykol mit einem Restgehalt von weniger als 30 ppm Aldehyd, bestimmt als Formaldehyd nach Ph. Eur. Monografie 07/2003:1444 „Macrogole“, wird beansprucht. Dieses Polyethylenglykol erhält man durch Ethoxylierung von Monoethylenglykol in Gegenwart eines basischen Katalysators, wobei man ein Monoethylenglykol einsetzt, das durch Destillation aus einer Glykollmischung, bestehend im wesentlichen aus Mono-, Di-, Triethylenglykol und höheren Glykolen, bei einem Druck von weniger als 40 hPa und einer Temperatur von 90 bis 200°C gewonnen wird.

WO 2005/056635 A1

## Polyethylenglykol und dessen Herstellung

- 5 Die Erfindung betrifft Polyethylenglykole mit einem niedrigen Aldehydgehalt und ein Verfahren zu dessen Herstellung.

Polyethylenglykole mit der allgemeinen Formel  $H(OCH_2CH_2)_nOH$  mit  $n$  gleich 4 bis 900 entsprechend mittleren Molmassen von 180 bis 40000, die allgemein durch  
10 Polymerisation von Ethylenoxid an Wasser oder Mono-, Di- oder Triethylenglykol hergestellt werden, werden aufgrund Ihrer interessanten Eigenschaften in einer Vielzahl von Anwendungsgebieten eingesetzt.

Bei einer großen Zahl dieser Anwendungen kommt das Polyethylenglykol in oberflächlichen Kontakt mit der Haut von Lebewesen, speziell Menschen, oder  
15 wird auch Menschen oder Tieren oral oder parenteral verabreicht.

Solche Anwendungen sind beispielsweise Lösungsmittel für Wirkstoffe, Aromastoffe beziehungsweise Riechstoffe eingesetzt in medizinischen Tropfen, Injektionslösungen, Nahrungsergänzungsmitteln, Tabletten, Salben, Sticks, Suppositorien oder Gelatinekapseln; Weichmacher für Überzüge von  
20 Filmtabletten; Bindemittel in Tabletten; Feuchthaltemittel in Zahnpasten; Feuchtigkeitsspender und/oder Konditioniermittel in Duschbädern, Shampoos, Creamrinse Spülungen, Treatment Haarkuren, Seifen, Flüssigseifen, Haarsprays, Haargelen, After Shave Produkten, Gesichtsmasken, Sonnenschutzprodukten, Cremes oder Lotionen; Bestandteil von mehrphasigen Produkten wie  
25 Zweiphasenduschbädern, Zweiphasenschaumbädern oder Dreiphasenölbädern; sowie Wirkstoff in Augentropfen, Laxantien oder antiapoptotisch wirkenden Lösungen.

Wichtig für diese Anwendungen ist es, den Gehalt an für den lebenden  
30 Organismus schädlichen Nebenprodukten in diesen Polyglykolen so gering wie irgend möglich zu halten. Zu diesen Nebenprodukten zählen insbesondere Aldehyde, besonders Formaldehyd.

Für den Einsatz in pharmazeutischen Produkten fordert deshalb die Monografie 07/2003:1444 „Macrogole“ in der Europäischen Pharmakopoe (Ph. Eur.) 4.5 (gültig seit Juli 2003) einen maximalen Aldehydgehalt, bestimmt als Formaldehyd in stark saurer Lösung, von maximal 30 ppm, in besonderen Anwendungen von maximal 15 ppm.

Marktübliches Polyethylenglykol zeigt jedoch häufig einen Aldehydgehalt (bestimmt als Formaldehyd nach Ph. Eur. Monografie 07/2003:1444 „Macrogole“) der deutlich höher liegt, typischerweise bei 40 bis 100 ppm. Dieser Gehalt an Aldehyd ist bedingt durch den Herstellprozess für Polyethylenglykol. Üblicherweise geht man so vor, dass man durch Reaktion von Wasser und Ethylenoxid zunächst eine Mischung herstellt, die im wesentlichen aus Mono-, Di-, Triethylenglykol und höheren Glykolen besteht (Glykollmischung). Diese Glykollmischung wird destillativ getrennt. Bei diesem Prozess erfolgen Abbaureaktionen durch die hohe Temperaturbelastung im Verlauf der destillativen Trennung der Glykollmischung. Das so gewonnene Mono-, Di- oder Triethylenglykol dient dann als Ausgangsprodukt zur Herstellung des eigentlichen Polyethylenglykols, indem an diese Glykole in an sich bekannter Weise Ethylenoxid unter basischer Katalyse additiert wird.

Auch der vor der Ethoxylierung zu Polyethylenglykol häufig durchgeführte Trocknungsschritt bei hohen Temperaturen von bis zu 150°C, wie er in EP 1 245 608 beschrieben ist, fördert weiterhin die Bildung von Aldehyden. Diese Aldehyde finden sich anschließend in den durch Ethoxylierung der Ausgangsglykole hergestellten Polyethylenglykolen wieder.

Auch nach EP 1 245 608 durch Ethoxylierung von Triethylenglykol hergestelltes Polyethylenglykol mit einer niedrigen mittleren Molmasse von 190 bis 1050 zeigt einen Aldehydgehalt (bestimmt als Formaldehyd nach Ph. Eur. Monografie 07/2003:1444 „Macrogole“) der typischerweise bei 40 bis 100 ppm liegt. Dies liegt vermutlich daran, dass auch dort ein Triethylenglykol zum Einsatz kommt, das unter hoher Temperaturbelastung aus der Glykollmischung gewonnen wurde, wie oben beschrieben.

Ein Aldehydgehalt oberhalb der gewünschten Grenze von maximal 15 beziehungsweise 30 ppm (gemessen als Formaldehyd) ist in vielen Anwendungen nicht akzeptabel. Besonders in Anwendungen, die den lebenden Menschen mit einbeziehen, wie etwa kosmetische und pharmazeutische Anwendungen, muss  
5 der Aldehydgehalt so niedrig wie möglich liegen. Es stellte sich daher die Aufgabe, Polyethylenglykole mit einem niedrigen Aldehydgehalt bereitzustellen.

Überraschend wurde nun gefunden, dass Polyethylenglykol mit niedrigem Aldehydgehalt aus Monoethylenglykol, Diethylenglykol oder Triethylenglykol  
10 herstellbar ist, wenn man diese Glykole unter wesentlich schonenderen Bedingungen aus dem Glykolegemisch gewinnt.

Gegenstand der Erfindung ist Polyethylenglykol mit einem Restgehalt von weniger als 30 ppm Aldehyd, bestimmt als Formaldehyd nach Ph. Eur. Monographie  
15 07/2003: 1444 "Macrogole". Vorzugsweise enthält das Polyethylenglykol weniger als 15 ppm Aldehyd bestimmt als Formaldehyd nach der genannten Methode. Das Polyethylenglykol hat vorzugsweise eine mittlere Molmasse von 190 bis 40.000, besonders bevorzugt von 190 bis 1050 und insbesondere von 190 bis 210.

20 Die Herstellung des erfindungsgemäßen Polyethylenglykols erfolgt im Prinzip auf die oben beschriebene Weise, die an sich bekannt ist, nämlich Herstellung einer Glykolemischung im wesentlichen bestehend aus Mono-, Di-, Triethylenglykol und höheren Glykolen, durch Reaktion von Wasser und Ethylenoxid, destillative Trennung dieser Glykolemischung in die drei genannten Glykole und Addition von  
25 Ethylenoxid unter basischer Katalyse an die aufgetrennten niederen Glykole. Erfindungswesentlich sind hierbei die physikalischen Parameter für die destillative Aufarbeitung der Glykolemischung. So soll das Monoethylenglykol durch Destillation im Vakuum (0 bis 40 hPa) und 90 bis 200°C, bevorzugt bei 5 bis 20 hPa und 100 bis 150°C, besonders bevorzugt bei 10 hPa und 120°C aus der  
30 Glykolemischung gewonnen werden, Diethylenglykol durch Destillation bei 0 bis 40 hPa und 100 bis 220°C, bevorzugt bei 5 bis 20 hPa und 10 bis 180°C, besonders bevorzugt bei 10 hPa und 150°C aus der Glykolemischung gewonnen

werden und Triethylenglykol das durch Destillation bei 0 bis 40 hPa und 140 bis 250°C, bevorzugt bei 5 bis 10 hPa und 140 bis 160°C, besonders bevorzugt bei 5 hPa und 140°C aus einer Glykalmischung gewonnen werden. Durch diese schonende Herstellung enthält das jeweilige Ausgangsglykol einen sehr niedrigen

5 Aldehydgehalt, wodurch das daraus durch anschließende Ethoxylierung resultierende Polyethylenglykol ebenfalls einen niedrigen Aldehydgehalt aufweist. Eine zusätzliche Möglichkeit zur Verminderung des Aldehydgehalts besteht darin, dass als basischer Katalysator bei der Addition von Ethylenoxid an das Mono-, Di- oder Triethylenglykol trockenes Alkali- oder Erdalkalimetallhydroxid, bevorzugt

10 trockenes Natriumhydroxid, verwendet wird. Dadurch kann auf die in EP 1 245 608 beschriebene Trocknung verzichtet werden, um thermische Belastung des Glykols und damit einhergehende Aldehydbildung während des Trocknungsschritts zu vermeiden. Dadurch weist auch das daraus resultierende Polyethylenglykol den gewünschten niedrigen Aldehydgehalt auf. Prinzipiell ist es

15 jedoch nicht ausgeschlossen, die in EP 1 245 608 beschriebene Trocknung der Ausgangsglykole durch Erhitzen mit dem erfindungsgemäßen Verfahren zu kombinieren.

Die Addition des Ethylenoxids an das Mono-, Di- oder Triethylenglykol erfolgt in an

20 sich bekannter Weise, beispielsweise bei 80 bis 230°C, vorzugsweise 120 bis 180°C und einem Druck von 0 bis 1 MPa, vorzugsweise 0,2 bis 0,6 MPa in Gegenwart einer stark alkalischen Substanz wie Na- oder KOH entsprechend den Angaben in EP 1 245 608.

25 Die nachfolgenden Beispiele dienen der näheren Erläuterung der Erfindung ohne sie jedoch darauf einzuschränken. Alle Prozentangaben sind Gewichtsprozent.

Beispiel 1: Herstellung von Polyethylenglykol mit mittlerer Molmasse von 200:

30 7491 kg Triethylenglykol, das durch schonende Destillation bei 5 hPa und 140°C aus einer Glykalmischung, bestehend im wesentlichen aus Mono-, Di-, Triethylenglykol und höheren Glykolen, gewonnen wurde, wurden mit 5 kg 50 %iger, wässriger Natriumhydroxidlösung als Katalysator versetzt und für

1 Stunde bei 110°C und Vakuum getrocknet. Dann wurden 2498 kg Ethylenoxid gasförmig in Stickstoffatmosphäre zugegeben und die Reaktion durch Neutralisation des Katalysators mit 6 kg 90 %iger Milchsäure beendet. Der Aldehydgehalt, bestimmt als Formaldehyd nach Ph. Eur. Monografie 07/2003:1444 „Macrogole“, lag bei 13 ppm.

Beispiel 2: Herstellung von Polyethylenglykol mit mittlerer Molmasse von 200:

7491 kg Triethylenglykol, das durch schonende Destillation bei 5 hPa und 140°C aus einer Glykollmischung, bestehend im wesentlichen aus Mono-, Di-, Triethylenglykol und höheren Glykolen, gewonnen wurde und danach einen Wassergehalt von 0,04 % aufwies, wurden mit 2,5 kg Natriumhydroxidpellets als Katalysator versetzt. Dann wurden 2498 kg Ethylenoxid gasförmig in Stickstoffatmosphäre zugegeben und die Reaktion durch Neutralisation des Katalysators mit 6 kg 90 %iger Milchsäure beendet. Der Aldehydgehalt, bestimmt als Formaldehyd nach Ph. Eur. Monografie 07/2003:1444 „Macrogole“, lag bei 13 ppm.

## Patentansprüche:

1. Polyethylenglykol mit einem Restgehalt von weniger als 30 ppm Aldehyd, bestimmt als Formaldehyd nach Ph. Eur. Monografie 07/2003:1444 „Macrogole“.
2. Polyethylenglykol nach Anspruch 1 mit einem Restgehalt von weniger als 15 ppm Aldehyd.
3. Polyethylenglykol nach Anspruch 1 oder 2 mit einer mittleren Molmasse von 190 bis 40.000.
4. Polyethylenglykol nach Anspruch 1 oder 2 mit einer mittleren Molmasse von 190 bis 210.
5. Verfahren zur Herstellung von Polyethylenglykol gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, durch Ethoxylierung von Monoethylenglykol in Gegenwart eines basischen Katalysators, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Monoethylenglykol einsetzt, das durch Destillation aus einer Glykollmischung, bestehend im wesentlichen aus Mono-, Di-, Triethylenglykol und höheren Glykolen, bei einem Druck von weniger als 40 hPa und einer Temperatur von 90 bis 200°C gewonnen wird.
6. Verfahren zur Herstellung von Polyethylenglykol gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, durch Ethoxylierung von Monoethylenglykol in Gegenwart eines basischen Katalysators, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Monoethylenglykol einsetzt, das durch Destillation aus einer Glykollmischung, bestehend im wesentlichen aus Mono-, Di-, Triethylenglykol und höheren Glykolen, bei einem Druck von 5 bis 20 hPa und einer Temperatur von 100 bis 150°C gewonnen wird.
7. Verfahren zur Herstellung von Polyethylenglykol gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, durch Ethoxylierung von Monoethylenglykol in Gegenwart eines basischen Katalysators, dadurch gekennzeichnet, dass man ein

Monoethylenglykol einsetzt, das durch Destillation aus einer Glykollmischung, bestehend im wesentlichen aus Mono-, Di-, Triethylenglykol und höheren Glykolen, bei einem Druck von 10 hPa und einer Temperatur von 120°C gewonnen wird.

5

8. Verfahren zur Herstellung von Polyethylenglykol gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, durch Ethoxylierung von Diethylenglykol in Gegenwart eines basischen Katalysators, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Diethylenglykol einsetzt, das durch Destillation aus einer Glykollmischung, bestehend im wesentlichen aus Mono-, Di-, Triethylenglykol und höheren Glykolen, bei einem Druck von weniger als 40 hPa und einer Temperatur von 100 bis 220°C gewonnen wird.

9. Verfahren zur Herstellung von Polyethylenglykol gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, durch Ethoxylierung von Diethylenglykol in Gegenwart eines basischen Katalysators, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Diethylenglykol einsetzt, das durch Destillation aus einer Glykollmischung, bestehend im wesentlichen aus Mono-, Di-, Triethylenglykol und höheren Glykolen, bei einem Druck von 5 bis 20 hPa und einer Temperatur von 120 bis 180°C gewonnen wird.

10. Verfahren zur Herstellung von Polyethylenglykol gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, durch Ethoxylierung von Diethylenglykol in Gegenwart eines basischen Katalysators, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Diethylenglykol einsetzt, das durch Destillation aus einer Glykollmischung, bestehend im wesentlichen aus Mono-, Di- und Triethylenglykol, bei einem Druck von 10 hPa und einer Temperatur von 150°C gewonnen wird.

11. Verfahren zur Herstellung von Polyethylenglykol gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, durch Ethoxylierung Triethylenglykol in Gegenwart eines basischen Katalysators, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Triethylenglykol einsetzt, das durch Destillation aus einer Glykollmischung, bestehend im wesentlichen aus Mono-, Di-, Triethylenglykol und höheren



Glykolen, bei einem Druck von weniger als 40 hPa und einer Temperatur von 140 bis 250°C gewonnen wird.

12. Verfahren zur Herstellung von Polyethylenglykol gemäß einem oder  
5 mehreren der Ansprüche 1 bis 4, durch Ethoxylierung Triethylenglykol in  
Gegenwart eines basischen Katalysators, dadurch gekennzeichnet, dass man ein  
Triethylenglykol einsetzt, das durch Destillation aus einer Glykollmischung,  
bestehend im wesentlichen aus Mono-, Di-, Triethylenglykol und höheren  
Glykolen, bei einem Druck von 5 bis 10 hPa und einer Temperatur von 140 bis  
10 160°C gewonnen wird.

13. Verfahren zur Herstellung von Polyethylenglykol gemäß einem oder  
mehreren der Ansprüche 1 bis 4, durch Ethoxylierung Triethylenglykol in  
Gegenwart eines basischen Katalysators, dadurch gekennzeichnet, dass man ein  
15 Triethylenglykol einsetzt, das durch Destillation aus einer Glykollmischung,  
bestehend im wesentlichen aus Mono-, Di-, Triethylenglykol und höheren  
Glykolen, bei einem Druck von 5 hPa und einer Temperatur von 140°C gewonnen  
wird.

20 14. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 13 dadurch gekennzeichnet,  
dass man als basischen Katalysator ein trockenes Alkali- oder  
Erdalkalimetallhydroxid einsetzt.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 13 dadurch gekennzeichnet,  
25 dass man als basischen Katalysator trockenes Natriumhydroxid einsetzt.

16. Verwendung des Polyethylenglykols als Hilfsmittel oder Wirkstoff in  
kosmetischen und pharmazeutischen Zubereitungen.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PCT/EP2004/013934

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C08G65/00 C08G65/26

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 850 972 A (BASF CORPORATION) 1 July 1998 (1998-07-01) page 3, line 10 - page 6, line 9 abstract; claims 1-8; examples A-H -----	1-16
X	EP 1 065 193 A (INEOS, NAAMLOZE VENNOOTSCHAP) 3 January 2001 (2001-01-03) paragraph '0015! - paragraph '0063! abstract; claims 1-31 -----	1-16
X	EP 0 539 167 A (ORTHO PHARMACEUTICAL CORPORATION) 28 April 1993 (1993-04-28) page 3, line 14 - page 5, line 51 abstract; claims 1-23; examples I-VI ----- -/--	1-16



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 March 2005

Date of mailing of the international search report

22/03/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

G1omm, B

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2004/013934

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>EP 1 245 608 A (NOF CORPORATION)  2 October 2002 (2002-10-02)  cited in the application  paragraph '0011! - paragraph '0037!  abstract; claims 1-6; examples 1-5  -----</p>	1-16

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/013934

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0850972	A	01-07-1998	US 5863521 A CA 2216015 A1 EP 0850972 A1	26-01-1999 28-06-1998 01-07-1998
EP 1065193	A	03-01-2001	BE 1012770 A3 AT 272039 T DE 60012430 D1 EP 1065193 A1	06-03-2001 15-08-2004 02-09-2004 03-01-2001
EP 0539167	A	28-04-1993	AU 668841 B2 AU 1168495 A AU 658231 B2 AU 2718392 A CA 2080891 A1 EP 0539167 A2 FI 924747 A JP 3342060 B2 JP 5214092 A JP 2003012697 A KR 233777 B1 NO 924060 A NO 971085 A NZ 244778 A ZA 9208099 A	16-05-1996 01-06-1995 06-04-1995 22-04-1993 22-04-1993 28-04-1993 22-04-1993 05-11-2002 24-08-1993 15-01-2003 01-12-1999 22-04-1993 22-04-1993 25-03-1994 20-04-1994
EP 1245608	A	02-10-2002	DE 60200495 D1 EP 1245608 A1 JP 2003221353 A US 2002193640 A1 US 2003216602 A1	24-06-2004 02-10-2002 05-08-2003 19-12-2002 20-11-2003

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/013934

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08G65/00 C08G65/26

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie <sup>a</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 850 972 A (BASF CORPORATION) 1. Juli 1998 (1998-07-01) Seite 3, Zeile 10 – Seite 6, Zeile 9 Zusammenfassung; Ansprüche 1-8; Beispiele A-H	1-16
X	EP 1 065 193 A (INEOS, NAAMLOZE VENNOOTSCHAP) 3. Januar 2001 (2001-01-03) Absatz '0015! – Absatz '0063! Zusammenfassung; Ansprüche 1-31	1-16
X	EP 0 539 167 A (ORTHO PHARMACEUTICAL CORPORATION) 28. April 1993 (1993-04-28) Seite 3, Zeile 14 – Seite 5, Zeile 51 Zusammenfassung; Ansprüche 1-23; Beispiele I-VI	1-16
	----- -/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

15. März 2005

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

22/03/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Glomm, B

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2004/013934

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>EP 1 245 608 A (NOF CORPORATION)  2. Oktober 2002 (2002-10-02)  in der Anmeldung erwähnt  Absatz '0011! - Absatz '0037!  Zusammenfassung; Ansprüche 1-6; Beispiele  1-5</p> <p>-----</p>	1-16

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/013934

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0850972 A	01-07-1998	US 5863521 A	26-01-1999
		CA 2216015 A1	28-06-1998
		EP 0850972 A1	01-07-1998
EP 1065193 A	03-01-2001	BE 1012770 A3	06-03-2001
		AT 272039 T	15-08-2004
		DE 60012430 D1	02-09-2004
		EP 1065193 A1	03-01-2001
EP 0539167 A	28-04-1993	AU 668841 B2	16-05-1996
		AU 1168495 A	01-06-1995
		AU 658231 B2	06-04-1995
		AU 2718392 A	22-04-1993
		CA 2080891 A1	22-04-1993
		EP 0539167 A2	28-04-1993
		FI 924747 A	22-04-1993
		JP 3342060 B2	05-11-2002
		JP 5214092 A	24-08-1993
		JP 2003012697 A	15-01-2003
		KR 233777 B1	01-12-1999
		NO 924060 A	22-04-1993
		NO 971085 A	22-04-1993
		NZ 244778 A	25-03-1994
		ZA 9208099 A	20-04-1994
EP 1245608 A	02-10-2002	DE 60200495 D1	24-06-2004
		EP 1245608 A1	02-10-2002
		JP 2003221353 A	05-08-2003
		US 2002193640 A1	19-12-2002
		US 2003216602 A1	20-11-2003